

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-262730

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁵

B 3 2 B 27/12

A 4 3 B 10/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8413-4F

1 0 1 C 8115-4F

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-51811

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(71)出願人 000002163

世界長株式会社

大阪府大阪市北区中津1丁目6番24号

(72)発明者 糖 数雄

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

バンドー化学株式会社内

(72)発明者 木村 律雄

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

バンドー化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

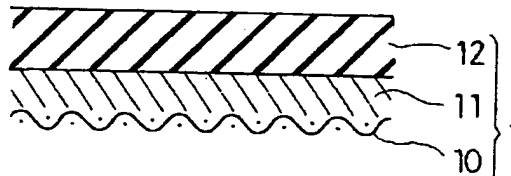
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 布地付接着剤シート

(57)【要約】

【目的】 加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートとして、加硫ゴムとの接着性等の特性の優れた布地付接着剤シートを提供する。

【構成】 布地1の上にポリウレタン薄層11及びゴム薄層12を形成して、布地付接着剤シート1とする。加硫ゴムの製造時には、布地付接着剤シート1のゴム層12側を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共にゴム層をゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離する。このゴム薄層12を介して未加硫ゴムと接着することで、接着性を向上させる。布地10はトリコット編布のように緯方向に伸縮性のあるものが好ましく、繊維は耐熱性合成繊維が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 布地付接着剤シートの布地とは反対側の面を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共に布地付接着剤シートを該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートであって、

該布地付接着剤シートは、布地上に形成されたポリウレタン薄層と、該ポリウレタン薄層の上に形成され、加硫ゴム製品の製造時に上記未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層とを備えたことを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項2】 請求項1記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地を構成する繊維は、耐熱性を有する合成繊維であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項3】 請求項2記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地を構成する繊維は、ポリエステル繊維であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項4】 請求項1記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地は、緯方向に伸縮性を有するものであることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項5】 請求項4記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記緯方向に伸縮性を有する布地は、トリコット編布であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項6】 請求項1記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記ポリウレタン薄層は、ポリウレタン100重量部とジイソシアネート3～5重量部との2液配合物からなることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項7】 請求項1記載の布地付接着剤シートにおいて、

ゴム薄層は、アクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材からなることを特徴とする布地付接着剤シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加硫ゴムとポリウレタンとを積層一体化してなる加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 加硫ゴムを、例えば履物の接地底面の素材として使用する場合には、加硫ゴム素材と半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品もしくは皮革製品等とを強力に接着することで、大きな外力に適應した耐久性をもた

たんプレス成形した後、その接着面をバフ掛けして粗面化し、その面を塩素処理、続いてプライマー処理し、さらに接着剤処理を行う等、極めて複雑な処理工程が必要であり、このような処理を行っても、その接着性は満足すべきものとはいえなかった。

【0004】 また、このような問題を解決すべく、特公昭63-28021号公報に開示されるごとく、成形用金型内に未加硫ゴム組成物を装填し、その少なくとも一面に特定の組成と物性とをもった熱可塑性ポリウレタンの有孔フィルムを装填した後、一定の熱圧をかけて両者を積層一体化し、ゴム製品の表面に予めポリウレタン薄層を形成することにより、半硬質ポリウレタン、合成樹脂製品等との接着力を増大させる方法が提案されているが、この製造方法においては、以下のような問題があった。

【0005】 ① 加熱加圧時に加硫ゴム製品に付帯して生ずるバリの除去に余分の工数がかかる。

【0006】 ② 得られた加硫ゴム製品の表面に形成されたポリウレタン薄層の面の状態が平滑なために、これを半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品あるいは皮革製品等と接着するときにアンカー効果が働かない。

【0007】 ③ 加熱、加圧時において、ポリウレタンフィルムとゴム組成物の収縮率の差により、製品に反りが生じる。

【0008】 ④ ポリウレタンフィルムが直接金型に接着し、金型表面のさびや汚れがフィルム面に付着して接着性が悪化する。

【0009】 そこで、特開平3-162955号公報に開示されるごとく、ポリウレタンを布地に積層してなる基布のポリウレタン薄層側を未加硫ゴム組成物と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫するとともに、ポリウレタン薄層を該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離することにより、加硫ゴムとポリウレタンとを積層一体化してなる加硫ゴム製品を製造する方法が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上記後者の公報による加硫ゴムの製造方法では、布地の剥離の際、ゴムとポリウレタンからなる箔状部をバリゴムとともに布地に絡めてゴム製品から容易に分離させることでゴムバリの除去が容易となり、布地の剥離で生じた凹凸によってポリウレタン薄層のアンカー効果が得られるほか、製品の反りの解消や製造時における金型の汚れの防止をも実現することができ、上記前者の公報における問題点は略解決されている。

【0011】 しかしながら、その場合でも、ゴム組成物とポリウレタンフィルムとの接着性が確実とはいえず、そのためポリウレタンフィルムの表面にプライマー処理

適合性、布地の剥離性、汚れの付着防止等に関し、基布について改良すべき問題が残っている。

【0012】本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、上記後者の公報における加硫ゴム製品の製造方法において使用される基布を、基布のポリウレタン薄層の上に予めゴム薄層が形成された布地付接着剤シートとしておくことにより、未加硫ゴム組成物とポリウレタンフィルム及びゴムシート面とポリウレタンフィルムとの接着性の向上を図り、かつ上述のような製造上の不具合を解消し得る布地付接着剤シートを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明の講じた手段は、布地付接着剤シートの布地とは反対側の面を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共に布地付接着剤シートを該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートを前提とする。

【0014】そして、布地付接着剤シートに、布地上に形成されたポリウレタン薄層と、該ポリウレタン薄層の上に形成され、加硫ゴム製品の製造時に上記未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層とを設ける構成としたものである。

【0015】請求項2の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記布地を構成する繊維を、耐熱性を有する合成繊維としたものである。

【0016】請求項3の発明の講じた手段は、上記請求項2の発明において、上記布地を構成する繊維を、ポリエステル繊維としたものである。

【0017】請求項4の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記布地を、緯方向に伸縮性を有するものとしたものである。

【0018】請求項5の発明の講じた手段は、上記請求項4の発明において、上記緯方向に伸縮性を有する布地をトリコット編布としたものである。

【0019】請求項6の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記ポリウレタン薄層を、ポリウレタン100重量部とジイソシアネート3〜5重量部との2液配合物で構成したものである。

【0020】請求項7の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、ゴム薄層を、アクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材で構成したものである。

【0021】

【作用】以上の構成により、請求項1の発明では、加硫ゴム製品の製造に際し、箔状バリの除去が容易となる。

止され、ポリウレタン薄層面への汚れの付着防止により接着力が向上し、布地のガス抜き作用による空気やガス溜まり発生が防止される等に加えて、ゴム薄層を介して布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着が行われるので、両者の接着性が向上する。

【0022】請求項2の発明では、布地を構成する繊維が耐熱性繊維であるために、接着時の加熱に対する抵抗性が確保されるとともに、合成繊維はケバが少ないことから、布地を剥がした後のポリウレタン薄層表面への繊維の付着が低減する。

【0023】請求項3の発明では、上記請求項2の発明の作用において、ポリエステル繊維の特性から、加熱時における布地の収縮が少なくなり、金型との適合性が特に良好となる。

【0024】請求項4の発明では、布地付接着剤シートの布地が緯方向に伸縮性を有することから、縦方向に布地を剥がすことで剥離性を確保しながら、緯方向に伸縮することで曲面状の金型に対する適合性が向上することになる。

【0025】請求項5の発明では、上記請求項4の発明の作用において、トリコット編布が特に緯方向に伸縮性が大きい特性から、請求項4の発明の作用が顕著となる。

【0026】請求項6の発明では、布地付接着剤シートのポリウレタン薄層の軟らかさが最適なものとなり、布地への浸透が抑制されることで、加硫後の布地の剥離性が良好となる。

【0027】請求項7の発明では、ゴム薄層を介する布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着性等の適合性が良好となる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面に基づき説明する。

【0029】図1は、本発明にいう布地付接着剤シート1の断面構造を示し、該布地付接着剤シート1は、ポリエステルトリコット編布等の緯方向に伸縮性のある編布又は緯糸が捲縮系からなる織物で構成される布地10の上にポリウレタン薄層11及びNBR等のゴムからなるゴム薄層12を順次設けたものである。

【0030】次に、図2の(a)〜(d)は、上記布地付接着剤シート1を使用した加硫ゴム製品の製造方法を示し、まず、成型用下金型4内に未加硫ゴム組成物2を予め慣用技術に基づきゴムのバリがでる程度の量を秤量して充填し、この未加硫ゴム組成物2の上面に、予め準備された上述の布地付接着剤シート1をそのゴム薄層12がゴム組成物2と接するように重ねて置く(同図の(a)参照)。

剤シート1のゴム薄層12をゴム組成物2上に接着させる(同図の(b)参照)。このとき、余剰のゴム組成物2は、上・下金型3、4のパーティングラインを通り溝6でゴムが突き出たバリゴムbgを生ずるとともに、ポリウレタン薄層11及びゴム薄層12はパーティングライン部に残留して、バリゴムbgとつながった厚さ0.01mm~0.1mm程度の薄い箔状部fを形成する。

【0032】そして、上金型3を開けた後、温度が高いうちにバリゴムbgの絡んだ布地10を剥ぎ取ると、上記箔状部fは布地10に絡まってゴム製品から完全に分離される(同図の(c)参照)。

【0033】このようにして得られた加硫ゴム2上にゴム薄層12を介して積層接着されたポリウレタン薄層11の表面には、布地10の面が転写されて細かい凹凸5が形成されている(同図の(d)参照)。

【0034】なお、通常下金型4に設けられている意匠の彫りこみが緩慢な場合、バリゴムbgの絡んだ布地10を掴むとゴム製品が容易に下金型4より取り出されてくることがある。このような場合には、取り出しながら直ちに、バリゴムbgの絡んだ布地10とゴム製品の端

末とを各々掴み引き剥がすことにより、目的とするゴム製品が得られる。

【0035】以上のようにして得られる加硫ゴム製品は、例えば履物の接地底面として使用することで、実用的なものとなる。すなわち、該加硫ゴム製品は、そのポリウレタン薄層11の表面に細かい凹凸を有するために、ポリウレタン原液を用いた履物底の射出成形により履物の接地底面として設けられる際、履物底本体のポリウレタン薄層11に対してアンカー効果が働き、プライマー、接着剤などを一切使用することなく設けることができる。

【0036】次に、上記加硫ゴム製品を履物の接地底面として用いる方法を、図3に基づき説明する。

【0037】図3は、ラスト21に脚被24をつり込み、これに履物底部成形用のサイドモールド22及びボトムモールド23を組み合せ、これらによって形成されるキャビティへ注入口aからポリウレタン原液を注入するダイレクトソーリング法を説明するものである。同図から明らかなように、加硫ゴム製品27のポリウレタン薄層11を上方向けてボトムモールド23の所定の位置に受け入れ保持し、この状態で常法通り、キャビティ内にポリウレタン原液を注入し、発泡させて発泡ポリウレタン薄層28を形成する。このとき、加硫ゴム製品27には、従来方法のようにプライマー、接着剤などを塗布する必要はない。以下、常法通り処理することにより、加硫ゴム製品27を接地底面として有する履物を得ることができる。

【0038】また、上記のようにダイレクトソーリング

る。この履物の底本体は、履物底部成形用の型を用いて、常法通り成形することができる。例えば、図4に示すように、加硫ゴム製品33のポリウレタン薄層11を上方向け下型32の所定の位置に受け入れ保持し、上型31と下型32とを組み合わせ形成されるキャビティへポリウレタン原液を注入して、発泡させ、発泡ポリウレタン薄層35を形成する。その後、常法通り成形することで加硫ゴム製品33を接地底面として有する履物の底本体を得ることができる。この場合も、上記と同様、加硫ゴム製品にプライマー、接着剤などを塗布する必要は全くない。

【0039】したがって、上記実施例では、下記のような作用効果が得られる。

【0040】(1)、パーティングライン部に生じるバリゴムbg、ゴム薄層12及びポリウレタン薄層11からなる箔状部fは、布地10の剥離の際、バリゴムbgとともに布地10に絡まってゴム製品から完全に分離されるために、従来技術的に大きな問題となっていた厚さ0.01mm~0.1mm程度の箔状バリの除去を極めて容易に実施することができる。

【0041】(2)、加硫ゴム製品は、加硫ゴム2の上にゴム薄層12を介して接着されたポリウレタン薄層11の表面に布地10の面が転写され、細かい凹凸5が形成されているので、この加硫ゴム製品を履物底の接地面用等に用いると、半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品或は皮革製品等と接着するときにアンカー効果が働く結果、両素材の接着力が著しく向上し、従来のような接着剤の選定並びに複雑な接着作業を省略することが可能である。

【0042】(3)、加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、未加硫ゴム組成物2が成型用金型内キャビティに沿って動いても、ゴム組成物2上のポリウレタン薄層11は布地10によって支持されているために、薄いものであっても裂け目を生じるようなことはない。従って従来のようにポリウレタン薄層11を必要以上に厚くして強靱性を持たせる必要もない。また、その結果、成型後の加硫ゴム製品は、ゴムの柔軟性が阻害されることなく、またポリウレタン薄層11の収縮率の影響を受けて製品に反りを生じるようなこともない。

【0043】(4)、加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、成型用金型3、4内において、ポリウレタン薄層11は布地10によって保護されているので、直接金型3、4に接触しない。従って金型3、4表面の錆、汚れなどがポリウレタン薄層11の表面に付着して接着を阻害することもない。

【0044】(5)、加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、布地10の布目がガス抜き作用をするために、成型用金型3、4とポリウレタン薄層11もしく

に型離れが極めて円滑である。

【0045】加えて、

(6)、加硫ゴム2とポリウレタン薄層11との間にゴム薄層12が介在しているので、加硫ゴム2とポリウレタン薄層11とを直接接着させる場合に比べ、接着強度が増大し、接着性の向上を図ることができる。また、このことにより、ポリウレタン薄層11の表面へのプライマー処理を省略し得る。

【0046】上記加硫ゴム製品の製造法において使用される未加硫ゴムとしては、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、イソプレングム(IR)、ブタジエンゴム(BR)など、靴その他のゴム製品の成型材料に汎用されるゴム類が挙げられ、これらの少なくとも1種が用いられる。これら未加硫ゴムは、必要に応じて製造時に公知の充填剤、架橋剤、老化防止剤、軟化剤、促進剤、活性剤、顔料等を適宜配合され、未加硫ゴム組成物として使用される。例えば充填剤としては炭酸カルシウム、微粉ケイ酸、クレーなど；架橋剤としては硫黄、亜鉛華など；老化防止剤としてはスチレネイテドフェノールなどのフェノール系のものなど；軟化剤としては高分子脂肪酸エステル類、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ナフテン系オイルなどのプロセスオイル、黒サブ、白サブなどのファクセス、DOPなど；促進剤としては2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリジサルハイドなどのチアゾール系促進剤、テトラメチルチウラムモノサルハイドなどのチウラム系促進剤など；活性剤としてはジフェニルジシクロヘキシルアミン、ポリエチレングリコールなど；顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、各種有機顔料などをそれぞれ例示することができる。上記未加硫ゴム組成物中のゴム含有率は、ゴム製品としての機能を失わない限り特に制限されず、通常20~90重量%程度とするのが良い。

【0047】また、布地付接着剤シート1における布地10としては、例えば天然繊維、合成繊維等の繊維からなる織布、不織布もしくは編成物などがあるが、耐熱性合成繊維からなり、緯方向に伸縮性のあるものとするのが好ましい。緯方向に伸縮性を有することで、局面状の金型に対する形状の適合性が向上し、かつ縦方向にはそれほど伸縮性を有しないことで、縦方向から布地10を容易に剥がすことができるからである。また、未加硫ゴム2を接着する際に加熱されることから、耐熱性繊維が好ましく、天然繊維では布地10をはぎ取った後にポリウレタン薄層11にケバや汚れが付着する虞れがあるので、そのような付着物の少ない合成繊維が好ましい。

【0048】特に、布地10の繊維をポリエステル繊維とすることで、布地10剥がし後の付着物を少なく、かつ加熱時における繊維の収縮を小さくすることができる。

ことで、緯方向の伸縮性を大きく確保することができる。

【0050】また、予め布地10に積層されるポリウレタンとは、平均分子量1000~4000のポリマーグリコール類、有機イソシアネート類及び鎖延長剤類のそれぞれ少なくとも1種を反応せしめて得られるポリウレタンをいう。

【0051】さらに、上記ポリマーグリコール類としては、例えばポリエチレンジベートグリコール、ポリプロピレンジベートグリコール、ポリブチレンジベートグリコール、ポリヘキサメチレンジベートグリコール及びこれらの共重合グリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ジオール等が挙げられる。有機イソシアネート類としては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート水素添加物(HMDI)、キシリレンジイソシアネート水素添加物(HXDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IDI)が挙げられる。また、鎖延長剤類としては、活性水素原子2個を有する低分子量ジオール、低分子量ジアミン等が挙げられる。

【0052】特に、ポリウレタン薄層11を、ポリウレタン100重量部と、ジイソシアネート3~5重量部との2液配合物で形成することで、ポリウレタン薄層11の軟らかさを適度に調整することができ、布地10にポリウレタンが含浸して布地10が剥がし難くなったり、ゴム薄層12との接着性が悪化するのを防止することができる。

【0053】上記ポリウレタンは、布地10への積層に用いられる際、予めフィルム状にされるが、フィルムの厚みは、ポリウレタン原液を用いる履物底の射出成形時に本発明加硫ゴム製品の接地底面としての接着力を保持できる範囲であれば特に制限ないが、薄すぎるとウレタン底との接着力が弱くなり、厚すぎるとコストアップになることから、通常加熱加圧成型の前の値で0.015~0.030mm程度が好ましい。

【0054】なお、布地10とポリウレタン薄層11との接着力は、0.1(kg/cm)以下では加工時(裁断、搬送及びプレス加工)に剥がれやすく、0.60(kg/cm)以上では剥がしにくいので、0.2~0.4(kg/cm)が好ましい。また、布地付接着剤シート1の軟化点は、145℃以下では樹脂に浸透して剥がしにくくなることから、150℃±5℃程度が好ましい。

【0055】次に、布地付接着剤シート1において、ポ

ましく、特にアクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) 又はNBR-PVCのブレンド材が適している。その厚みは、0.015~0.030mmが好ましい。ただし、底ゴムの種類によっては、底ゴムとなる未加硫ゴムと同種の素材からなるゴム層としてもよい。

【0056】そして、この布地付接着剤シート1全体の伸びは、縦30~50%、横100~150%程度が好ましい。

【0057】次に、本発明の具体例について説明する。

【0058】(具体例) ポリウレタンフォームのダイレクトソーリング法により運動靴を製造するに際し、布地付接着剤シート1として、ポリエステルトリコット編布からなる布地10に、ポリウレタン (大日本インク工*

*薬社製 商品名クリスホン5150S) 100重量部に対し、架橋剤 (TDI) (大日本インキ化学工業社製 商品名クリスホンNX) 3重量部を用いて、ポリウレタン薄層11を形成した。また、このポリウレタン薄層11の上に、NBR-PVCブレンド材 (日本合成ゴム社製商品名 JSR-NV73) を用いて、厚み0.020mmのゴム薄層12を形成した。

【0059】次に、靴底の最も摩耗の激しい踏付け部にゴム片を接着するべく、下記表1に記載の配合割合で通常の加工方法により厚さ5mmの未加硫ゴム組成物のシートを得た。

【0060】

【表1】

	A	B	C
SBR	50.0	—	—
溶液重合SBR	—	17.0	—
NBR	20.0	—	67.0
液状NBR	—	—	4.0
IR	—	29.0	—
BR	—	23.0	—
硫黄	1.4	1.3	1.1
亜鉛華	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸	1.3	1.2	1.3
促進剤 ¹⁾	1.7	1.5	1.7
活性剤 ²⁾	0.7	1.6	0.9
微粉ケイ酸 ³⁾	14.4	23.0	15.4
酸化チタン	5.0	—	—
ナフテン系オイル ⁴⁾	3.0	—	—
DOP	—	—	3.5
高分子脂肪酸エステル ⁵⁾	—	—	0.5
黒サブ ⁶⁾	—	—	2.2
スチレナイテドフェノール	0.7	0.6	0.6

(単位: 重量部)

このシートからゴムのバリが出る程度の容量の未加硫ゴム組成物片2を切取って加硫成型用下金型4内に装填した。そして、上記布付接着剤シート1を下金型4を覆う程度の大きさに裁断し、布付接着剤シート1のゴム薄層12を上記ゴム組成物片2に接するように重ね合わせて、布付接着剤シート1が上側となるようにして置き (第1図、上金型3を閉じて金型温度150℃、プレス圧150kg/cm²で5分間ゴムを加硫した。

【0061】その上金型3の未加硫ゴム組成物片2は、

gを生じた。また、同バーティングライン部では、ゴム組成物2とゴム薄層12及びポリウレタン薄層11とが極めて薄い箔状部fとなつて、基布10に絡みバリゴムbgと連続した状態を呈した (図2の (b) 参照)。

【0062】上金型3を開けた後製品の温度が下がらない内に布付接着剤シート1のバリゴムbgを掴み、これに連続した布地10を容易に剥ぎ取ることができた (図3の (c) 参照)。

【0063】本発明の靴底は、図4に示すように、

ゴム薄層12及びポリウレタン薄層11が均一に積層接着されて残っていた。また、ポリウレタン薄層11の表面には、布地10の凹凸に対応して細かい凹凸5が転写されていた(図2の(d))。このようにして目的とする加硫ゴム片を得た。

【0064】このゴム片を靴底用モールドの所定の箇所に保持し、ダイレクトソーリング法による運動靴製造に際し汎用されるウレタンの発泡性原液を常法に従い注型し硬化させた。これを試料として、JIS K6301に規定する試験法で両材料の剥離強度を測定した結果、6 kgf/cmの値を示し材料破壊となった。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明によれば、布地付接着剤シートを未加硫ゴム組成物に重ね合わせ、加熱加圧してゴムの加硫と両者の接着とを行った後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートの構成として、布地上にポリウレタン薄層を積層し、さらにこのポリウレタン薄層の上に未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層を積層したので、箔状バリの除去の容易化、ポリウレタン薄層のアンカー効果による接着力の向上、ポリウレタン薄層の強度向上による製品の反りの防止、ポリウレタン薄層面への汚れの付着防止による接着力の向上、布地のガス抜き作用による空気やガス溜まり発生の防止等を図ることができる。また、ゴム薄層を介して布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着を行うことで、両者の接着性の向上を図ることができる。

【0066】請求項2の発明によれば、上記請求項1の発明において、布地を構成する繊維を耐熱性のある合成繊維としたので、接着時の加熱に対する抵抗性を確保しながら、布地剥がし後のポリウレタン薄層表面への繊維の付着を可及的に低減することができる。

【0067】請求項3の発明によれば、上記請求項2の発明において、耐熱性合成繊維をポリエステル繊維としたので、加熱時における布地の収縮を有効に防止することができる。

【0068】請求項4の発明によれば、上記請求項1の発明において、布地付接着剤シートの布地を緯方向に伸縮性を有するものとしたので、ゴム加硫後の布地の剥離性を確保しながら、曲面状の金型に対する適合性の向上を図ることができる。

【0069】請求項5の発明によれば、上記請求項1の発明において、緯方向に伸縮性を有する布地をトリコッ

ト編布としたので、特に緯方向に伸縮性が大きい特性を利用して、上記請求項4の発明の効果を顕著に発揮することができる。

【0070】請求項6の発明によれば、上記請求項1の発明において、ポリウレタン薄層を、ポリウレタン100重量部とジイソシアネート3〜5重量部との2液配合物からなるものとしたので、ポリウレタン薄層の軟らかさを最適なものとすることができ、よって、布地の剥離性及びゴム層との接着性の向上を図ることができる。

【0071】請求項7の発明によれば、上記請求項1の発明において、ゴム薄層をアクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材で形成したので、未加硫ゴムへの適合性を良好に確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係る布地付接着剤シートの構造を示す断面図である。

【図2】実施例に係る加硫ゴム製品の製造工程を説明する断面図である。

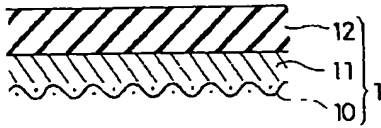
【図3】ダイレクトソーリングを行なっている状態を示す縦断面図である。

【図4】射出成形により靴底の成形を行なっている状態を示す縦断面図である。

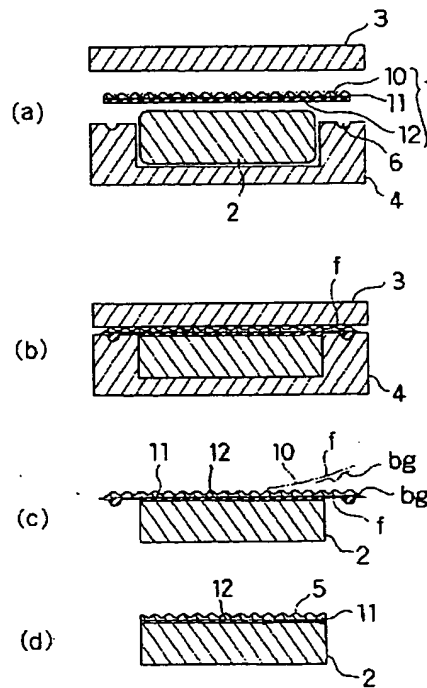
【符号の説明】

- 1 布地付接着剤シート
- 2 ゴム組成物
- 3, 31 上金型
- 4, 32 下金型
- 5 細かい凹凸
- 6 溝
- 10 布地
- 11 ポリウレタン薄層
- 12 ゴム薄層
- 21 ラスト
- 22 サイドモールド
- 23 ボトムモールド
- 24 胛被
- 25 中底
- 26, 27, 33, 34 加硫ゴム
- 28, 35 ポリウレタン
- a 注入口
- bg バリゴム
- f 箔状部

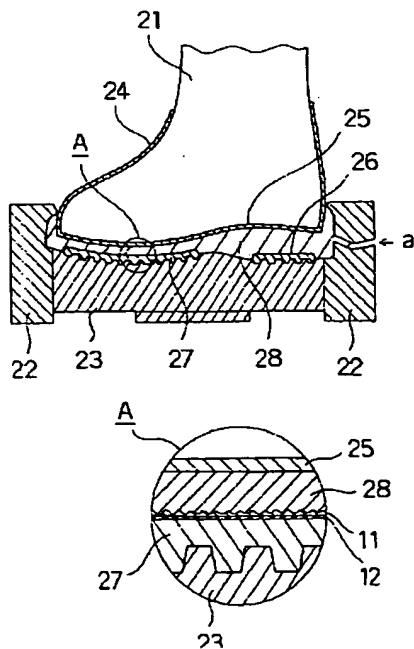
【図1】



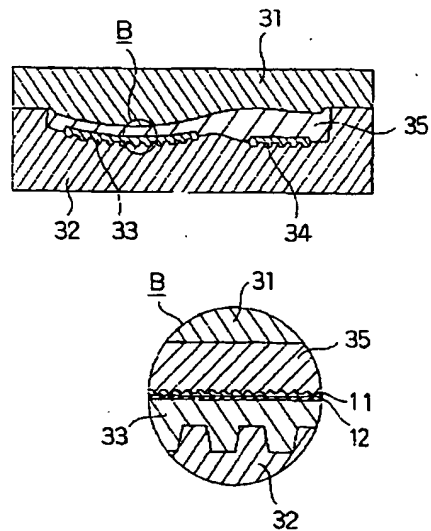
【図2】



【図3】



【図4】



(9)

特開平6-262730

フロントページの続き

(72)発明者 西 秀男

和歌山県日高郡美浜町大字三尾257-1

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 6 - 2 6 2 7 3 0

(43) 【公開日】 平成 6 年 (1994) 9 月 20 日

(54) 【発明の名称】 布地付接着剤シート

(51) 【国際特許分類第 5 版】

B32B 27/12 8413-4F

A43B 10/00 101 C 8115-4F

【審査請求】 有

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 5 1 8 1 1

(22) 【出願日】 平成 5 年 (1993) 3 月 12 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005061

【氏名又は名称】 バンドー化学株式会社

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番
15 号

(71) 【出願人】

【識別番号】 000002163

【氏名又は名称】 世界長株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中津 1 丁目 6 番 2 4
号

(72) 【発明者】

【氏名】 塘 数雄

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U
nexamined Patent Publication Hei 6 - 262730

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (199
4) September 20 day

(54) [Title of Invention] FABRIC ATTACHING ADHESIVE S
HEET

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

B32B 27/12 8413-4F

A43B 10/00 101 C 8115-4F

[Request for Examination] Examination requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 51
811

(22) [Application Date] 1993 (1993) March 12 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005061

[Name] BANDO CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (DB 69-057-
9495)

[Address] Hyogo Prefecture Kobe City Hyogo-ku Meiwa-doori 3
-2-15

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000002163

[Name] SEKAICHO CORPORATION

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakatsu 1-6-24
number

(72) [Inventor]

[Name] Tsutsumi several male

【住所又は居所】兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番
15 号 バンドー化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】木村 律雄

【住所又は居所】兵庫県神戸市兵庫区明和通 3 丁目 2 番
15 号 バンドー化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】西 秀男

【住所又は居所】和歌山県日高郡美浜町大字三尾 257
- 1

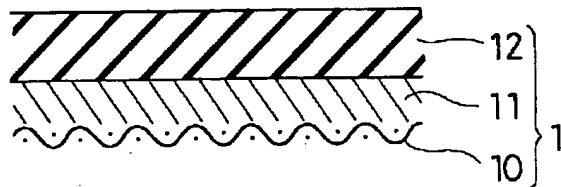
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートとして、加硫ゴムとの接着性等の特性の優れた布地付接着剤シートを提供する。

【構成】 布地 1 の上にポリウレタン薄層 11 及びゴム薄層 12 を形成して、布地付接着剤シート 1 とする。加硫ゴムの製造時には、布地付接着剤シート 1 のゴム層 12 側を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共にゴム層をゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離する。このゴム薄層 12 を介して未加硫ゴムと接着することで、接着性を向上させる。布地 10 はトリコット編布のように緯方向に伸縮性のあるものが好ましく、繊維は耐熱性合成繊維が好ましい。



【特許請求の範囲】

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Kobe City Hyogo-ku Mei
wa-doori 3-2-15 Bando Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-
9495)

(72) [Inventor]

[Name] Kimura Ritsuo

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Kobe City Hyogo-ku Mei
wa-doori 3-2-15 Bando Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-
9495)

(72) [Inventor]

[Name] West Hideo

[Address] Wakayama Prefecture Hidaka-gun Mihama town Oaz
a Mitsuo 257 - 1

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Fabric attaching adhesive sheet where adhesiveness or other characteristic of vulcanized rubber is superior as the fabric attaching adhesive sheet which is used for production of the vulcanized rubber item, is offered.

[Constitution] Forming polyurethane thin layer 11 and rubber thin layer 12 on fabric 1, it makes fabric attaching adhesive sheet 1. As in order to touch with unvulcanized rubber composition surface, it superposes rubber layer 12 side of the fabric attaching adhesive sheet 1 when producing vulcanized rubber, heating and pressurizing does and vulcanizes unvulcanized rubber composition glueing rubber layer to rubber composition surface, after that fabric it peels off. Through this rubber thin layer 12, by fact that it glues with unvulcanized rubber, the adhesiveness it improves. As for fabric 10 like tricot knit cloth those which have stretchability in the fill direction are desirable, fiber heat resistance synthetic fiber is desirable.

[Claim(s)]

【請求項１】 布地付接着剤シートの布地とは反対側の面を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共に布地付接着剤シートを該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートであって、

該布地付接着剤シートは、布地上に形成されたポリウレタン薄層と、該ポリウレタン薄層の上に形成され、加硫ゴム製品の製造時に上記未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層とを備えたことを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項２】 請求項１記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地を構成する繊維は、耐熱性を有する合成繊維であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項３】 請求項２記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地を構成する繊維は、ポリエステル繊維であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項４】 請求項１記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記布地は、緯方向に伸縮性を有するものであることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項５】 請求項４記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記緯方向に伸縮性を有する布地は、トリコット編布であることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項６】 請求項１記載の布地付接着剤シートにおいて、

上記ポリウレタン薄層は、ポリウレタン１００重量部とジイソシアネート３～５重量部との２液配合物からなることを特徴とする布地付接着剤シート。

【請求項７】 請求項１記載の布地付接着剤シートにお

[Claim 1] As in order to touch with unvulcanized rubber composition surface, it superposes surface of the opposite side with the fabric of fabric attaching adhesive sheet, heating and pressurizing does and vulcanizes the unvulcanized rubber composition glueing fabric attaching adhesive sheet to said rubber composition surface, after that fabric being a fabric attaching adhesive sheet which is used for the production of vulcanized rubber item which it tries to peel off,

Fabric attaching adhesive sheet which designates that it has rubber thin layer which reaches layer where said fabric attaching adhesive sheet, is formed on the polyurethane thin layer and said polyurethane thin layer which were formed on fabric, touches with the above-mentioned unvulcanized rubber when producing vulcanized rubber item as feature.

[Claim 2] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in Claim 1,

As for fiber which forms above-mentioned fabric, fabric attaching adhesive sheet which designates that it is a synthetic fiber which possesses the heat resistance as feature.

[Claim 3] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in Claim 2,

As for fiber which forms above-mentioned fabric, fabric attaching adhesive sheet which designates that it is a polyester fiber as feature.

[Claim 4] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in Claim 1,

As for above-mentioned fabric, fabric attaching adhesive sheet which designates that it is something which possesses stretchability in fill direction as feature.

[Claim 5] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in Claim 4,

As for fabric which possesses stretchability in above-mentioned fill direction, fabric attaching adhesive sheet which designates that it is a tricot knit cloth as feature.

[Claim 6] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in Claim 1,

As for above-mentioned polyurethane thin layer, fabric attaching adhesive sheet which designates that it consists of 2 solutions combination of polyurethane 100 parts by weight and diisocyanate 3 to 5 parts by weight as feature.

[Claim 7] In fabric attaching adhesive sheet which is stated in

いて、

ゴム薄層は、アクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材からなることを特徴とする布地付接着剤シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加硫ゴムとポリウレタンとを積層一体化してなる加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートに関する。

【0002】

【従来の技術】加硫ゴムを、例えば履物の接地底面の素材として使用する場合には、加硫ゴム素材と半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品もしくは皮革製品等とを強力に接着することで、大きな外力に適応した耐久性をもたせる必要がある。

【0003】従来の接着処理では、加硫ゴム素材をいったんプレス成形した後、その接着面をバフ掛けして粗面化し、その面を塩素処理、続いてプライマー処理し、さらに接着剤処理を行う等、極めて複雑な処理工程が必要であり、このような処理を行っても、その接着性は満足すべきものとはいえなかった。

【0004】また、このような問題を解決すべく、特公昭63-28021号公報に開示されるごとく、成形用金型内に未加硫ゴム組成物を装填し、その少なくとも一面に特定の組成と物性とをもった熱可塑性ポリウレタンの有孔フィルムを装填した後、一定の熱圧をかけて両者を積層一体化し、ゴム製品の表面に予めポリウレタン薄層を形成することにより、半硬質ポリウレタン、合成樹脂製品等との接着力を増大させる方法が提案されているが、この製造方法においては、以下のような問題があった。

【0005】加熱加圧時に加硫ゴム製品に付帯して生ずるバリの除去に余分の工数がかかる。

【0006】得られた加硫ゴム製品の表面に形成されたポリウレタン薄層の面の状態が平滑なために、これを半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品あるいは皮革製品等と接着するときにアンカー効果が働かない。

Claim 1,

As for rubber thin layer, fabric attaching adhesive sheet which designates that it consists of acrylonitrile* butadiene rubber or NBR - PVC blend material as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention, laminate unifying vulcanized rubber and polyurethane, regards the fabric attaching adhesive sheet which is used for production of vulcanized rubber item which becomes.

[0002]

[Prior Art] When you use, vulcanized rubber, as material of ground-contacting sole aspect of for example footwear by fact that it glues with vulcanized rubber material and semihard polyurethane or other synthetic resin product or leather product etc to strong force, it is necessary to be able to give durability which is adapted to big external force.

[0003] With conventional adhesion process, after compression molding doing vulcanized rubber material once, buff doing to apply adhesion surface, surface roughening it does, chlorination treatment, continuously the primer treatment does aspect, furthermore such as does adhesive treatment, quite complex process step to be necessary, doing this kind of treatment, those which it should be satisfied you could not call adhesiveness.

[0004] In addition, This kind of problem is solved in order that, It is disclosed in Japan Examined Patent Publication Sho 63 - 28021 disclosure as though, Inside forming mold unvulcanized rubber composition loading to do, porous film of thermoplastic polyurethane which had with specific composition and property in at least one surface loading was done rear, Applying fixed hot pressing, laminate it unifies both, method which increases adhesion strength of semihard polyurethane and synthetic resin product etc by beforehand forming polyurethane thin layer in surface of rubber product, is proposed, but like below there was a problem regarding this manufacturing method.

[0005] Accompanying to vulcanized rubber item at time of heating and pressurizing, fabrication steps of the excess depends on removal of burr which it occurs.

[0006] When state of aspect of polyurethane thin layer which was formed to surface of vulcanized rubber item which is acquired because of smooth, this glueing with semihard polyurethane or other synthetic resin product or leather

【0007】 加熱、加圧時において、ポリウレタンフィルムとゴム組成物の収縮率の差により、製品に反りが生じる。

【0008】 ポリウレタンフィルムが直接金型に接着し、金型表面のさびや汚れがフィルム面に付着して接着性が悪化する。

【0009】 そこで、特開平3-162955公報に開示されるごとく、ポリウレタンを布地に積層してなる基布のポリウレタン薄層側を未加硫ゴム組成物と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫するとともに、ポリウレタン薄層を該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離することにより、加硫ゴムとポリウレタンとを積層一体化してなる加硫ゴム製品を製造する方法が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上記後者の公報による加硫ゴムの製造方法では、布地の剥離の際、ゴムとポリウレタンからなる箔状部をバリゴムとともに布地に絡めてゴム製品から容易に分離させることでゴムバリの除去が容易となり、布地の剥離で生じた凹凸によってポリウレタン薄層のアンカー効果が得られるほか、製品の反りの解消や製造時における金型の汚れの防止をも実現することができ、上記前者の公報における問題点は略解決されている。

【0011】 しかしながら、その場合でも、ゴム組成物とポリウレタンフィルムとの接着性が確実とはいえず、そのためポリウレタンフィルムの表面にプライマー処理を行う必要があった。また、加硫ゴム製品の製造時において、金型が曲面を有する場合における基布の曲面への適合性、布地の剥離性、汚れの付着防止等に関し、基布について改良すべき問題が残っている。

【0012】 本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、上記後者の公報における加硫ゴム製品の製造方法において使用される基布を、基布のポリウレタン薄層の上に予めゴム薄層が形成された布地付接着剤シートとしておくことにより、未加硫ゴム組成物とポリウレタンフィルム及びゴムシート面とポリウレタンフィルムとの接着性の向上を図り、かつ上述のような製造上の不具合を解消し得る布地付接着剤シートを提供する

product etc, anchoring effect does not work.

[0007] In time of heating and pressurization, due to difference of shrinkage ratio of polyurethane film and rubber composition, warp occurs in the product.

[0008] polyurethane film glues to mold directly, rust and soiling of the mold surface deposit in film surface and adhesiveness deteriorates.

[0009] Then, It is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-162955 disclosure as though, Laminating polyurethane in fabric, as in order to touch with the unvulcanized rubber composition, it superposes polyurethane thin layer side of backing which becomes, the heating and pressurizing does and vulcanizes unvulcanized rubber composition, glueing polyurethane thin layer to said rubber composition surface, the laminate unifying vulcanized rubber and polyurethane after that the fabric by peeling off, method which produces vulcanized rubber item which becomes is proposed.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention] Due to disclosure of a above-mentioned the latter with manufacturing method of the vulcanized rubber, Case of exfoliation of fabric, By fact that with burr rubber can be entwined to fabric, it separates foil section which consists of rubber and polyurethane from rubber product easily removal of rubber burr with easy to become, It to be possible to actualize also cancellation of warp besides and product where anchoring effect of polyurethane thin layer is acquired by the relief which it occurs with exfoliation of fabric and prevention of soiling of mold at time of production problem in the disclosure of above-mentioned former being abbreviated and being solved.

[0011] But, it was necessary, certainty not to be able to call adhesiveness of the rubber composition and polyurethane film even with in that case, because of that to do the primer treatment in surface of polyurethane film. In addition, compatible to curved surface of backing in case where the mold has curved surface in when producing vulcanized rubber item, it regards the release property of fabric and deposition prevention etc of soiling, problem which it should improve concerning backing remains.

[0012] As for this invention considering to such point, being so mething which you can do to be, As for objective, Is used in manufacturing method of vulcanized rubber item in disclosure of the above-mentioned the latter backing which, Of unvulcanized rubber composition and improvement of adhesiveness of polyurethane film and rubber sheet surface and polyurethane film is assured by making fabric attaching adhesive sheet where the rubber thin layer was formed on polyurethane thin layer of

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明の講じた手段は、布地付接着剤シートの布地とは反対側の面を未加硫ゴム組成物表面と接するように重ね合わせ、加熱加圧して未加硫ゴム組成物を加硫すると共に布地付接着剤シートを該ゴム組成物表面に接着させ、その後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートを前提とする。

【0014】そして、布地付接着剤シートに、布地上に形成されたポリウレタン薄層と、該ポリウレタン薄層の上に形成され、加硫ゴム製品の製造時に上記未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層とを設ける構成としたものである。

【0015】請求項2の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記布地を構成する繊維を、耐熱性を有する合成繊維としたものである。

【0016】請求項3の発明の講じた手段は、上記請求項2の発明において、上記布地を構成する繊維を、ポリエステル繊維としたものである。

【0017】請求項4の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記布地を、緯方向に伸縮性を有するものとしたものである。

【0018】請求項5の発明の講じた手段は、上記請求項4の発明において、上記緯方向に伸縮性を有する布地をトリコット編布としたものである。

【0019】請求項6の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、上記ポリウレタン薄層を、ポリウレタン100重量部とジイソシアネート3～5重量部との2液配合物で構成したものである。

【0020】請求項7の発明の講じた手段は、上記請求項1の発明において、ゴム薄層を、アクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材で構成したものである。

【0021】

backing beforehand, it is to offer the fabric attaching adhesive sheet which can cancel disadvantage in regard to the production at same time as above-mentioned way.

[0013]

[Means to Solve the Problems] Above-mentioned objective is achieved for sake of, As means which invention of Claim 1 devises, in order to touch with unvulcanized rubber composition surface, superposes surface of the opposite side with fabric of fabric attaching adhesive sheet, heating and pressurizing does and vulcanizes unvulcanized rubber composition glueing the fabric attaching adhesive sheet to said rubber composition surface, after that fabric it designates fabric attaching adhesive sheet which is used for production of vulcanized rubber item which it tries to peel off as premise.

[0014] It is something which is made constitution which provides with the rubber thin layer which reaches layer which and, is formed on polyurethane thin layer and the said polyurethane thin layer which were formed on fabric to fabric attaching adhesive sheet, touches with above-mentioned unvulcanized rubber when producing vulcanized rubber item

[0015] Means which invention of Claim 2 devises fiber which forms the above-mentioned fabric at time of inventing above-mentioned Claim 1, is something which is made synthetic fiber which possesses heat resistance.

[0016] Means which invention of Claim 3 devises fiber which forms the above-mentioned fabric at time of inventing above-mentioned Claim 2, is something which is made polyester fiber.

[0017] Means which invention of Claim 4 devises above-mentioned fabric, is something which possesses stretchability in fill direction at time of inventing above-mentioned Claim 1.

[0018] Means which invention of Claim 5 devises is something which designates fabric which possesses stretchability in above-mentioned fill direction at time of inventing above-mentioned Claim 4, as tricot knit cloth.

[0019] Means which invention of Claim 6 devises above-mentioned polyurethane thin layer, is something which it consists 2 solutions compound of polyurethane 100 parts by weight and the diisocyanate 3 to 5 parts by weight at time of inventing above-mentioned Claim 1.

[0020] Means which invention of Claim 7 devises rubber thin layer, is something which it consists acrylonitrile*butadiene rubber or NBR-PVC blend material at time of inventing the above-mentioned Claim 1.

[0021]

【作用】以上の構成により、請求項１の発明では、加硫ゴム製品の製造に際し、箔状バリの除去が容易となり、ポリウレタン薄層のアンカー効果により接着力が向上し、ポリウレタン薄層の強度向上により製品の反りが防止され、ポリウレタン薄層面への汚れの付着防止により接着力が向上し、布地のガス抜き作用による空気やガス溜まり発生が防止される等に加えて、ゴム薄層を介して布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着が行われるので、両者の接着性が向上する。

【００２２】請求項２の発明では、布地を構成する繊維が耐熱性繊維であるために、接着時の加熱に対する抵抗性が確保されるとともに、合成繊維はケバが少ないことから、布地を剥がした後のポリウレタン薄層表面への繊維の付着が低減する。

【００２３】請求項３の発明では、上記請求項２の発明の作用において、ポリエステル繊維の特性から、加熱時における布地の収縮が少なくなり、金型との適合性が特に良好となる。

【００２４】請求項４の発明では、布地付接着剤シートの布地が緯方向に伸縮性を有することから、縦方向に布地を剥がすことで剥離性を確保しながら、緯方向に伸縮することで曲面状の金型に対する適合性が向上することになる。

【００２５】請求項５の発明では、上記請求項４の発明の作用において、トリコット編布が特に緯方向に伸縮性が大きい特性から、請求項４の発明の作用が顕著となる。

【００２６】請求項６の発明では、布地付接着剤シートのポリウレタン薄層の軟らかさが最適なものとなり、布地への浸透が抑制されることで、加硫後の布地の剥離性が良好となる。

【００２７】請求項７の発明では、ゴム薄層を介する布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着性等の適合性が良好となる。

【００２８】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面に基づき説明する。

【００２９】図１は、本発明にいう布地付接着剤シート１の断面構造を示し、該布地付接着剤シート１は、ポリ

[Work or Operations of the Invention] In constitution above to depend, With invention of Claim 1, Production of vulcanized rubber item at time of, Removal of foil burr with easy to become, adhesion strength improves with anchoring effect of polyurethane thin layer, warp of product to be prevented by strength increase of polyurethane thin layer, the adhesion strength to improve with deposition prevention of soiling to polyurethane thin layer surface, air and gas reservoir ball occurrence with degassing action of fabric through rubber thin layer it is prevented to such as in addition, because glueing with fabric attaching adhesive sheet and unvulcanized rubber is done, the adhesiveness of both improves.

[0022] With invention of Claim 2, as because fiber which forms the fabric is heat resistant fiber, resistance for heating when glueing is guaranteed, after peeling fabric from fact that fluff is little, deposit of fiber to polyurethane thin layer surface decreases synthetic fiber.

[0023] With invention of Claim 3, at time of operating of invention of the above-mentioned Claim 2, from characteristic of polyester fiber, contraction of the fabric at time of heating decreases, compatible of mold especially becomes satisfactory.

[0024] With invention of Claim 4, while from fact that fabric of the fabric attaching adhesive seat has stretchability in fill direction, guaranteeing the release property by fact that fabric is peeled to machine direction, in fill direction it means that compatible for mold of curved surface shape by fact that the extension and retraction it does improves.

[0025] With invention of Claim 5, from characteristic where tricot knit cloth the stretchability is large to especially fill direction at time of operating of invention of above-mentioned Claim 4, action of invention of the Claim 4 becomes remarkable.

[0026] With invention of Claim 6, softness of polyurethane thin layer of fabric attaching adhesive sheet becomes optimum ones, by fact that permeation to the fabric is controlled, release property of fabric after vulcanizing becomes satisfactory.

[0027] With invention of Claim 7, fabric attaching adhesive sheet and adhesiveness or other suitability of unvulcanized rubber which mind rubber thin layer become satisfactory.

[0028]

[Working Example(s)] You explain below, concerning Working Example of this invention, on basis of the drawing.

[0029] Figure 1 shows cross section structure of fabric attaching adhesive sheet 1 which is said to this invention, said fabric

エステルトリコット編布等の緯方向に伸縮性のある編布又は緯糸が捲縮系からなる織物で構成される布地10の上にポリウレタン薄層11及びNBR等のゴムからなるゴム薄層12を順次設けたものである。

【0030】次に、図2の(a)～(d)は、上記布地付接着剤シート1を使用した加硫ゴム製品の製造方法を示し、まず、成型用下金型4内に未加硫ゴム組成物2を予め慣用技術に基づきゴムのバリがでる程度の量を秤量して装填し、この未加硫ゴム組成物2の上面に、予め準備された上述の布地付接着剤シート1をそのゴム薄層12がゴム組成物2と接するように重ねて置く(同図の(a)参照)。

【0031】次に、上金型3を閉じて金型温度120℃～180℃程度、プレス圧100kg/cm²～200kg/cm²程度で3～10分間程度熱圧をかけて該布地付接着剤シート1のゴム薄層12をゴム組成物2上に接着させる(同図の(b)参照)。このとき、余剰のゴム組成物2は、上・下金型3、4のパーティングラインを通り溝6でゴムが突き出たバリゴムbgを生ずるとともに、ポリウレタン薄層11及びゴム薄層12はパーティングライン部に残留して、バリゴムbgとつながった厚さ0.01mm～0.1mm程度の薄い箔状部fを形成する。

【0032】そして、上金型3を開けた後、温度が高いうちにバリゴムbgの絡んだ布地10を剥ぎ取ると、上記箔状部fは布地10に絡まってゴム製品から完全に分離される(同図の(c)参照)。

【0033】このようにして得られた加硫ゴム2上にゴム薄層12を介して積層接着されたポリウレタン薄層11の表面には、布地10の面が転写されて細かい凹凸5が形成されている(同図の(d)参照)。

【0034】なお、通常下金型4に設けられている意匠の彫りこみが緩慢な場合、バリゴムbgの絡んだ布地10を掴むとゴム製品が容易に下金型4より取り出されてくることがある。このような場合には、取り出しながら直ちに、バリゴムbgの絡んだ布地10とゴム製品の端末とを各々掴み引き剥がすことにより、目的とするゴム製品が得られる。

【0035】以上のようにして得られる加硫ゴム製品は、例えば履物の接地底面として使用することで、実用的なものとなる。すなわち、該加硫ゴム製品は、そのポリ

attaching adhesive sheet 1 is something which rubber thin layer 12 which consists of polyurethane thin layer 11 and NBR or other rubber on fabric 10 which is formed with weave where knit fabric or filling yarn which has stretchability in the polyester tricot knit cloth or other fill direction consists of crimp system sequential is provided.

[0030] To next, As for (a) to (d) of Figure 2, It shows first, inside bottom mold 4 for molding unvulcanized rubber composition 2 measured weight doing quantity of extent where burr of rubber comes out on basis of usual technology beforehand manufacturing method of vulcanized rubber item which uses above-mentioned fabric attaching adhesive sheet 1, loading does, the above-mentioned fabric attaching adhesive sheet 1 which is prepared beforehand in top surface of this unvulcanized rubber composition 2, in order for rubber thin layer 12 to touch with the rubber composition 2, it repeats, ((a) reference of same Figure).

[0031] Next, closing top mold 3, applying 3 to 10 min extent hot pressing with mold temperature 120 °C to 180 °C extent, and the press pressure 100 kg/cm² to 200 kg/cm² extent it glues rubber thin layer 12 of said fabric attaching adhesive sheet 1 on rubber composition 2 ((b) reference of same Figure). As this time, excess rubber composition 2 passes by parting line of top and bottom molds 3, 4 and causes the burr rubber bg where rubber extends with groove 6, polyurethane thin layer 11 and the rubber thin layer 12 remaining in parting line part, burr rubber bg form foil section f where thickness 0.01 mm to 0.1 mm extent which is connected is thin.

[0032] When and, after opening top mold 3, while temperature is high, fabric 10 where burr rubber bg is entwined is stripped, above-mentioned foil section f being entwined to fabric 10, is separated completely from rubber product ((c) reference of same Figure).

[0033] Through rubber thin layer 12 on vulcanized rubber 2 which it acquires in this way the laminate, aspect of fabric 10 being copied, small relief 5 is formed in surface of polyurethane thin layer 11 which glues, ((d) reference of same Figure).

[0034] Furthermore, carving included design which usually is provided in bottom mold 4 in slow case, when fabric 10 where burr rubber bg is entwined is grasped there are times when rubber product is removed from the bottom mold 4 easily. In this kind of case, while removing, at once, rubber product which it makes objective by fabric 10 and terminal of rubber product where the burr rubber bg is entwined each clamp peeling off, is acquired.

[0035] Vulcanized rubber item which is acquired like above, by fact that you use as ground-contacting sole aspect of for example footwear, becomes practical ones. As for namely,

ウレタン薄層 11 の表面に細かい凹凸を有するために、ポリウレタン原液を用いた履物底の射出成形により履物の接地底面として設けられる際、履物底本体のポリウレタン薄層 11 に対してアンカー効果が働き、プライマー、接着剤などを一切使用することなく設けることができる。

【0036】次に、上記加硫ゴム製品を履物の接地底面として用いる方法を、図 3 に基づき説明する。

【0037】図 3 は、ラスト 21 に脚被 24 をつり込み、これに履物底部成形用のサイドモールド 22 及びボトムモールド 23 を組み合わせ、これらによって形成されるキャビティへ注入口 a からポリウレタン原液を注入するダイレクトソーリング法を説明するものである。同図から明らかなように、加硫ゴム製品 27 のポリウレタン薄層 11 を上方に向けてボトムモールド 23 の所定の位置に受け入れ保持し、この状態で常法通り、キャビティ内にポリウレタン原液を注入し、発泡させて発泡ポリウレタン薄層 28 を形成する。このとき、加硫ゴム製品 27 には、従来方法のようにプライマー、接着剤などを塗布する必要はない。以下、常法通り処理することにより、加硫ゴム製品 27 を接地底面として有する履物を得ることができる。

【0038】また、上記のようにダイレクトソーリング法を用いずに、履物の底本体を成形した後、脚被及び中底と張り合わせるることによって履物を得ることもできる。この履物の底本体は、履物底部成形用の型を用いて、常法通り成形することができる。例えば、図 4 に示すように、加硫ゴム製品 33 のポリウレタン薄層 11 を上方に向け下型 32 の所定の位置に受け入れ保持し、上型 31 と下型 32 とを組み合わせ形成されるキャビティへポリウレタン原液を注入して、発泡させ、発泡ポリウレタン薄層 35 を形成する。その後、常法通り成形することで加硫ゴム製品 33 を接地底面として有する履物の底本体を得ることができる。この場合も、上記と同様、加硫ゴム製品にプライマー、接着剤などを塗布する必要は全くない。

【0039】したがって、上記実施例では、下記のような作用効果が得られる。

【0040】(1) パーティンライン部に生じるバリゴム b g、ゴム薄層 12 及びポリウレタン薄層 11 からなる箔状部 f は、布地 10 の剥離の際、バリゴム b g

said vulcanized rubber item, in order to possess small unevenness in the surface of polyurethane thin layer 11, occasion where it is provided with injection molding of footwear bottom which uses polyurethane starting liquid as ground-contacting sole aspect of footwear, the anchoring effect works vis-a-vis polyurethane thin layer 11 of footwear bottom main body, it is possible to provide without using primer and adhesive etc altogether.

[0036] Next, you explain method which it uses, above-mentioned vulcanized rubber item as ground-contacting sole aspect of footwear on basis of Figure 3.

[0037] As for Figure 3, hanging you look at 脚 suffering 24 in the lath jp7 21, in this it is something which explains direct saw ring method which fills the polyurethane starting liquid from inlet port a to cavity which is formed combining the side mold 22 and bottom mold 23 for footwear bottom part formation, with these. As been clear from same Figure, it accepts to specified position of bottom mold 23 the polyurethane thin layer 11 of vulcanized rubber item 27 destined for upward direction and keeps, according to conventional method, fills polyurethane starting liquid inside cavity with this state, foams and forms foamed polyurethane thin layer 28. This time, until recently like method, it is not necessary to apply the primer and adhesive etc in vulcanized rubber item 27. Below, according to conventional method by treating, possesses the vulcanized rubber item 27 as ground-contacting sole aspect footwear which can be acquired.

[0038] In addition, as description above without using direct saw ring method, it can also obtain footwear bottom main body of footwear after forming, 脚 suffering and insole by pasting together. According to conventional method it can form bottom main body of this footwear, making use of type for footwear bottom part formation. As shown in for example Figure 4, it accepts to specified position of bottom mold 32 polyurethane thin layer 11 of vulcanized rubber item 33 destined for upward direction and keeps, filling the polyurethane starting liquid to cavity which is formed combining with top mold 31 and the bottom mold 32, foaming, it forms foamed polyurethane thin layer 35. after that, according to conventional method bottom main body of footwear which possesses vulcanized rubber item 33 by fact that it forms as the ground-contacting sole aspect can be acquired. In this case, similarity to description above, completely it is not necessary to apply primer and adhesive etc to vulcanized rubber item

[0039] Therefore, with above-mentioned Working Example, as description below the acting effect is acquired.

[0040] (1) Foil section f which consists of burr rubber b g, rubber thin layer 12 and polyurethane thin layer 11 which it occurs in the parting line part, case of exfoliation of fabric 10, with burr

とともに布地 10 に絡まってゴム製品から完全に分離されるために、従来技術的に大きな問題となっていた厚さ 0.01 mm ~ 0.1 mm 程度の箔状バリの除去を極めて容易に実施することができる。

【0041】(2) 加硫ゴム製品は、加硫ゴム 2 の上にゴム薄層 12 を介して接着されたポリウレタン薄層 11 の表面に布地 10 の面が転写され、細かい凹凸 5 が形成されているので、この加硫ゴム製品を履物底の接地面用等に用いると、半硬質ポリウレタン等の合成樹脂製品或は皮革製品等と接着するときにアンカー効果が働く結果、両素材の接着力が著しく向上し、従来のような接着剤の選定並びに複雑な接着作業を省略することが可能である。

【0042】(3) 加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、未加硫ゴム組成物 2 が成型用金型内キャビティに沿って動いても、ゴム組成物 2 上のポリウレタン薄層 11 は布地 10 によって支持されているために、薄いものであっても裂け目を生じるようなことはない。従って従来のようにポリウレタン薄層 11 を必要以上に厚くして強靱性を持たせる必要もない。また、その結果、成型後の加硫ゴム製品は、ゴムの柔軟性が阻害されることなく、またポリウレタン薄層 11 の収縮率の影響を受けて製品に反りを生じるようなこともない。

【0043】(4) 加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、成型用金型 3、4 内において、ポリウレタン薄層 11 は布地 10 によって保護されているので、直接金型 3、4 に接触しない。従って金型 3、4 表面の錆、汚れなどがポリウレタン薄層 11 の表面に付着して接着を阻害することもない。

【0044】(5) 加硫ゴム製品の製造法における加熱加圧の際、布地 10 の布目がガス抜き作用をするために、成型用金型 3、4 とポリウレタン薄層 11 もしくは未加硫ゴム組成物 2 との接触面に空気やガス溜まりを生じることは全くない。また、布地 10 が介在するために型離れが極めて円滑である。

【0045】加えて、

(6) 加硫ゴム 2 とポリウレタン薄層 11 との間にゴム薄層 12 が介在しているので、加硫ゴム 2 とポリウレタン薄層 11 とを直接接着させる場合に比べ、接着強度が増大し、接着性の向上を図ることができる。また、こ

rubber bg being entwined to fabric 10, because it is separated completely from rubber product, quite can execute removal of foil burr of thickness 0.01 mm to 0.1 mm extent which has become big problem Prior Art easily.

[0041] (2) As for vulcanized rubber item, Through rubber thin layer 12 on vulcanized rubber 2, aspect of fabric 10 is copied by the surface of polyurethane thin layer 11 which glues. Because small unevenness 5 is formed, when this vulcanized rubber item is used for the one for footprint of footwear bottom etc, when glueing with semihard polyurethane or other synthetic resin product or the leather product etc, adhesion strength of result and both material where anchoring effect works improves considerably, it is possible to abbreviate selection and the complicated fastening work of adhesive a conventional way.

[0042] (3) Case of heating and pressurizing in production method of the vulcanized rubber item, unvulcanized rubber composition 2 alongside mold inner cavity for molding moving also as for polyurethane thin layer 11 on the rubber composition 2 because it is supported by fabric 10, thin ones being, there are not kind of times when it causes tear. Therefore conventional way making polyurethane thin layer 11 thick above necessity, it is not necessary to be able to give strength. In addition, as a result, as for vulcanized rubber item after molding, in addition receiving influence of shrinkage ratio of polyurethane thin layer 11 without the flexibility of rubber being obstructed, there are not either kind of times when it causes warp in product.

[0043] (4) Case of heating and pressurizing in production method of the vulcanized rubber item, in inside the mold 3, 4 for molding, because polyurethane thin layer 11 is protected by fabric 10, the it does not contact mold 3, 4 directly. Therefore rust and soiling etc of mold 3, 4 surface depositing in the surface of polyurethane thin layer 11, there are not either times when glueing is obstructed.

[0044] (5) Case of heating and pressurizing in production method of the vulcanized rubber item, because the fabric grain of fabric 10 operates degassing, completely there are not times when air and gas reservoir ball are caused of mold 3, 4 for the molding and in contact surface of polyurethane thin layer 11 or unvulcanized rubber composition 2. In addition, mold release quite is smooth because fabric 10 lies between.

[0045] In addition,

(6) Because rubber thin layer 12 has lain between with the vulcanized rubber 2 and polyurethane thin layer 11, the adhesion strength increases in comparison with when it glues with vulcanized rubber 2 and the polyurethane thin layer 11 directly,

のにより、ポリウレタン薄層 11 の表面へのプライマー処理を省略し得る。

【0046】上記加硫ゴム製品の製造法において使用される未加硫ゴムとしては、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (NBR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR) など、靴その他のゴム製品の成型材料に汎用されるゴム類が挙げられ、これらの少なくとも 1 種が用いられる。これら未加硫ゴムは、必要に応じて製造時に公知の充填剤、架橋剤、老化防止剤、軟化剤、促進剤、活性剤、顔料等を適宜配合され、未加硫ゴム組成物として使用される。例えば充填剤としては炭酸カルシウム、微粉ケイ酸、クレーなど；架橋剤としては硫黄、亜鉛華など；老化防止剤としてはスチレネイテドフェノールなどのフェノール系のものなど；軟化剤としては高分子脂肪酸エステル類、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ナフテン系オイルなどのプロセスオイル、黒サブ、白サブなどのファクサス、DOP など；促進剤としては 2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリサルハイドなどのチアゾール系促進剤、テトラメチルチウラムモノサルハイドなどのチウラム系促進剤など；活性剤としてはジフェニールジシクロヘキシルアミン、ポリエチレングリコールなど；顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、各種有機顔料などをそれぞれ例示することができる。上記未加硫ゴム組成物中のゴム含有率は、ゴム製品としての機能を失わない限り特に制限されず、通常 20 ~ 90 重量%程度とするのが良い。

【0047】また、布地付接着剤シート 1 における布地 10 としては、例えば天然繊維、合成繊維等の繊維からなる織布、不織布もしくは編成物などがあるが、耐熱性合成繊維からなり、緯方向に伸縮性のあるものとするのが好ましい。緯方向に伸縮性を有することで、局面状の金型に対する形状の適合性が向上し、かつ縦方向にはそれほど伸縮性を有しないことで、縦方向から布地 10 を容易に剥がすことができるからである。また、未加硫ゴム 2 を接着する際に加熱されることから、耐熱性繊維が好ましく、天然繊維では布地 10 をはぎ取った後にポリウレタン薄層 11 にケバや汚れが付着する虞れがあるので、そのような付着物の少ない合成繊維が好ましい。

【0048】特に、布地 10 の繊維をポリエステル繊維とすることで、布地 10 が剥がし後の付着物を少なく、かつ加熱時における繊維の収縮を小さく抑制することができる利点がある。

it is possible to assure improvement of the adhesiveness. In addition, because of this, it can abbreviate primer treatment to the surface of polyurethane thin layer 11.

[0046] natural rubber, styrene-butadiene copolymer (SBR) and acrylonitrile-butadiene copolymer (NBR), you can list, rubber which such as isoprene rubber (IR) are widely used in molding material of shoes other rubber product and butadiene rubber (BR) as unvulcanized rubber which is used in production method of the above-mentioned vulcanized rubber item, can use these at least 1 kind. These unvulcanized rubber are combined filler, crosslinking agent, antioxidant, softener, promoter, surfactant, pigment etc of public knowledge appropriately at the time of according to need production, are used as unvulcanized rubber composition. As for example filler such as calcium carbonate, fine powder silicic acid and clay; As crosslinking agent such as sulfur and zinc white; As antioxidant such as those of jp8 Rene イテド phenol or other phenol type; It is possible to illustrate titanium dioxide, ferric oxide and various organic pigment etc respectively; as pigment such as diphenyl dicyclohexyl amine and polyethylene glycol; as surfactant such as 2-mercaptobenzothiazole, di benzothiazyl di monkey high F or other thiazole promoter and tetramethyl thiuram mono monkey high F or other thiuram promoter as the softener polymer fatty acid esters, stearic acid or other higher aliphatic acid, naphthene type oil or other process oil and black sub;; as promoter such as white sub or other ファク jp8 ス and DOP. If rubber content in above-mentioned unvulcanized rubber composition does not lose function as the rubber product, especially it is not restricted, it is good usually to make 20 to 90 weight % extent.

[0047] In addition, there is a woven fabric, a nonwoven fabric or a knit article etc which, consist of for example natural fiber and synthetic fiber or other fiber as fabric 10 in fabric attaching adhesive sheet 1, but it consists of heat resistance synthetic fiber, it is desirable have stretchability in the fill direction. By fact that it possesses stretchability in fill direction, compatible of the shape for mold of bureau planar to improve, at same time because by fact that that much it does not possess stretchability, is possible fact that fabric 10 is peeled easily from machine direction to the machine direction. In addition, when glueing unvulcanized rubber 2, from fact that it is heated, the heat resistant fiber to be desirable, because with natural fiber after stripping the fabric 10, there is a concern where fluff and soiling deposit in the polyurethane thin layer 11, synthetic fiber where that kind of deposit is little is desirable.

[0048] Especially, there is a benefit which can control contraction of the fiber which by fact that fiber of fabric 10 is designated as the polyester fiber, deposit after fabric 10 to peel is little, at same time at time of heating small.

【0049】さらに、布地10をトリコット編布とすることで、緯方向の伸縮性を大きく確保することができる。

【0050】また、予め布地10に積層されるポリウレタンとは、平均分子量1000~4000のポリマーグリコール類、有機イソシアネート類及び鎖延長剤類のそれぞれ少なくとも1種を反応せしめて得られるポリウレタンをいう。

【0051】さらに、上記ポリマーグリコール類としては、例えばポリエチレンアジペートグリコール、ポリプロピレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリヘキサメチレンアジペートグリコール及びこれらの共重合グリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ジオール等が挙げられる。有機イソシアネート類としては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート水素添加物(HMDI)、キシリレンジイソシアネート水素添加物(HXDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロレンジイソシアネート(IDI)が挙げられる。また、鎖延長剤類としては、活性水素原子2個を有する低分子量ジオール、低分子量ジアミン等が挙げられる。

【0052】特に、ポリウレタン薄層11を、ポリウレタン100重量部と、ジイソシアネート3~5重量部との2液配合物で形成することで、ポリウレタン薄層11の軟らかさを適度に調整することができ、布地10にポリウレタンが含浸して布地10が剥がし難くなったり、ゴム薄層12との接着性が悪化するのを防止することができる。

【0053】上記ポリウレタンは、布地10への積層に用いられる際、予めフィルム状にされるが、フィルムの厚みは、ポリウレタン原液を用いる履物底の射出成形時に本発明加硫ゴム製品の接地底面としての接着力を保持できる範囲であれば特に制限ないが、薄すぎるとウレタン底との接着力が弱くなり、厚すぎるとコストアップになることから、通常加熱加圧成型の前の値で0.015~0.030mm程度が好ましい。

【0054】なお、布地10とポリウレタン薄層11との接着力は、0.1(kg/cm)以下では加工時(裁断、搬送及びプレス加工)に剥がれやすく、0.60(kg/cm)以上では剥がしにくいので、0.2~0.4(kg/cm)

[0049] Furthermore, by fact that fabric 10 is designated as tricot knitcloth, stretchability of fill direction can be guaranteed largely.

[0050] In addition, polyurethane which beforehand is laminated to fabric 10 the polymer glycols of average molecular weight 1000 to 4000, is polyurethane where organic isocyanates and chain extender respectively reacting, are acquired at least 1 kind.

[0051] Furthermore, you can list for example polyethylene adipate glycol, polypropylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyhexamethylene adipate glycol and these copolymerization glycol and polytetramethylene glycol or other polyether type diol etc as the above-mentioned polymer glycols. As organic isocyanates, you can list for example toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), xylylene diisocyanate (XDI), naphthylene diisocyanate (NDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate hydrogenation product (HMDI), xylylene diisocyanate hydrogenation product (HXDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI), isophorone diisocyanate (IDI). In addition, you can list low molecular weight diol, low molecular weight diamine etc which possesses active hydrogen atom 2 as the chain extender.

[0052] Especially, polyurethane thin layer 11, by fact that it forms with 2 solutions compound of the polyurethane 100 parts by weight and diisocyanate 3 to 5 parts by weight, it can adjust softness of polyurethane thin layer 11 moderately, the polyurethane impregnates in fabric 10 and fabric 10 becomes difficult to peel, fact that adhesiveness of rubber thin layer 12 deteriorates can be prevented.

[0053] As for above-mentioned polyurethane, occasion where it is used for the laminate to fabric 10, it makes beforehand film, but if the thickness of film is range which can keep adhesion strength as ground-contacting sole aspect of this invention vulcanized rubber item at time of injection molding of footwear bottom which uses polyurethane starting liquid, there is not especially restriction. When it is too thin, adhesion strength of urethane bottom becomes weak, when it is too thick, from fact that it becomes cost increase, usually the 0.015 to 0.030 mm extent is desirable at value before heating and pressurizing molding.

[0054] Furthermore, adhesion strength of fabric 10 and polyurethane thin layer 11 below 0.1(kg/cm) when processing peeling to be easy in (cutting, conveyance and press forming), because above 0.60(kg/cm) it is difficult to peel, 0.2 to 0.4(kg/cm)

cm) が好ましい。また、布地付接着剤シート 1 の軟化点は、145℃以下では樹脂に浸透して剥がしにくくなることから、150℃±5℃程度が好ましい。

【0055】次に、布地付接着剤シート 1 において、ポリウレタン薄層 11 の上に積層されるゴム薄層 12 は、未加硫ゴム 2 との接着性を向上させるものであることから、柔軟性及び未加硫ゴム 2 との馴染みのよいものが好ましく、特にアクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) 又は NBR-PVC のブレンド材が適している。その厚みは、0.015~0.030mm が好ましい。ただし、底ゴムの種類によっては、底ゴムとなる未加硫ゴムと同種の素材からなるゴム層としてもよい。

【0056】そして、この布地付接着剤シート 1 全体の伸びは、縦 30~50%、緯 100~150% 程度が好ましい。

【0057】次に、本発明の具体例について説明する。

【0058】(具体例) ポリウレタンフォームのダイレクトソーリング法により運動靴を製造するに際し、布地付接着剤シート 1 として、ポリエステルトリコット編布からなる布地 10 に、ポリウレタン (大日本インク工業社製 商品名クリスホン 5150S) 100 重量部に対し、架橋剤 (TDI) (大日本インキ化学工業社製 商品名クリスホン NX) 3 重量部を用いて、ポリウレタン薄層 11 を形成した。また、このポリウレタン薄層 11 の上に、NBR-PVC ブレンド材 (日本合成ゴム社製 商品名 JSR-NV73) を用いて、厚み 0.020mm のゴム薄層 12 を形成した。

【0059】次に、靴底の最も摩耗の激しい踏付け部にゴム片を接着するべく、下記表 1 に記載の配合割合で通常の加工方法により厚さ 5mm の未加硫ゴム組成物のシートを得た。

【0060】

4(kg/cm) is desirable. In addition, with 145 °C or below permeating to resin, to peel softening point of fabric attaching adhesive sheet 1, from fact that it becomes difficult, the 150 °C +/- 5 °C extent is desirable.

[0055] Next, as for rubber thin layer 12 which is laminated on polyurethane thin layer 11 in fabric attaching adhesive sheet 1, adhesiveness of unvulcanized rubber 2 from fact that it is something which improves, those where fit of flexibility and the unvulcanized rubber 2 is good are desirable, especially acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) or blend material of the NBR-PVC is suitable. As for thickness, 0.015 to 0.030 mm is desirable. However, it is possible as unvulcanized rubber which becomes bottom rubber depending upon types of bottom rubber, and rubber layer which consists of material of same kind.

[0056] And, as for extension of this fabric attaching adhesive sheet 1 entirely, vertical 30-50%, filling 100 to 150% is desirable.

[0057] Next, you explain concerning embodiment of this invention.

[0058] (Embodiment) When exercise shoes is produced with direct saw ring method of polyurethane foam, to fabric 10 which consists of tricot knit cloth of polyester as fabric attaching adhesive sheet 1, polyurethane thin layer 11 was formed vis-a-vis polyurethane (Dainippon Ink & Chemicals industry supplied tradename Castanea crenata Sieb. et Zucc. ス Hong 5150S) 100 parts by weight, making use of crosslinking agent (TDI) (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) supplied tradename Castanea crenata Sieb. et Zucc. ス Hong NX) 3 parts by weight. In addition, on this polyurethane thin layer 11, rubber thin layer 12 of thickness 0.020 mm was formed making use of NBR-PVC blend material (JSR Corporation (DB 69-056-7144) supplied tradename JSR-NV73).

[0059] In order that next, it glues rubber specimen to compacting section whose wear of shoe sole is extremest, sheet of unvulcanized rubber composition of thickness 5 mm was acquired with proportion which is stated in below-mentioned Table 1 with conventional fabrication method.

[0060]

【表 1】

[Table 1]

	A	B	C
SBR	50.0	—	—
溶液重合SBR	—	17.0	—
NBR	20.0	—	67.0
液状NBR	—	—	4.0
IR	—	29.0	—
BR	—	23.0	—
硫黄	1.4	1.3	1.1
亜鉛華	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸	1.3	1.2	1.3
促進剤 ¹⁾	1.7	1.5	1.7
活性剤 ²⁾	0.7	1.6	0.9
微粉ケイ酸 ³⁾	14.4	23.0	15.4
酸化チタン	5.0	—	—
ナフテン系オイル ⁴⁾	3.0	—	—
DOP	—	—	3.5
高分子脂肪酸エステル ⁵⁾	—	—	0.5
黒サフ ⁶⁾	—	—	2.2
ステレナイテドフェノール	0.7	0.6	0.6

(単位：重量部)

このシートからゴムのバリが出る程度の容量の未加硫ゴム組成物片2を切取って加硫成型用下金型4内に装填した。そして、上記布付接着剤シート1を下金型4を覆う程度の大きさに裁断し、布付接着剤シート1のゴム薄層12を上記ゴム組成物片2に接するように重ね合せて、布付接着剤シート1が上側となるようにして置き(第1図、上金型3を閉じて金型温度150℃、プレス圧150kg/cm²で5分間ゴムを加硫した。

【0061】このとき余剰の未加硫ゴム組成物2は上・下金型3、4のパーティングラインを通してバリゴムbgを生じた。また、同パーティングライン部では、ゴム組成物2とゴム薄層12及びポリウレタン薄層11とが極めて薄い箔状部fとなつて、基布10に絡みバリゴムbgと連続した状態を呈した(図2の(b)参照)。

Cutting off unvulcanized rubber composition one 2 of capacity of extent where the burr of rubber comes out of this sheet, loading it did inside the bottom mold 4 for vulcanization. And, it cut off above-mentioned cloth attaching adhesive sheet 1 in size of extent which covers bottom mold 4 in order to touch to the above-mentioned rubber composition one 2, it repeated rubber thin layer 12 of cloth attaching adhesive sheet 1 and together, cloth attaching adhesive sheet 1 that it tried it becomes topside (the Figure 1 and top mold 3 closed with mold temperature 150 °C and press pressure 150 kg/cm² 5 min rubber vulcanized.

[0061] This time, excess unvulcanized rubber composition 2 passing by parting line of top and bottom molds 3, 4, caused the burr rubber bg. In addition, with same parting line part, becoming foil section f where rubber composition 2 and rubber thin layer 12 and polyurethane thin layer 11 quite are thin, entanglement burr rubber bg it displayed state which is continued in backing 10, ((b) reference of Figure 2).

【0062】上金型3を開けた後製品の温度が下がらない内に布付接着剤シート1のバリゴムbgを掴み、これに連続した布地10を容易に剥ぎ取ることができた（図3の(c)参照）。

【0063】このとき、上記箔状部fは布地10に絡まってゴム製品から完全に分離され、ゴム組成物2上にはゴム薄層12及びポリウレタン薄層11が均一に積層接着されて残っていた。また、ポリウレタン薄層11の表面には、布地10の凹凸に対応して細かい凹凸5が転写されていた（図2の(d)）。このようにして目的とする加硫ゴム片を得た。

【0064】このゴム片を鞋底用モールドの所定の箇所に保持し、ダイレクトソーリング法による運動靴製造に際し汎用されるウレタンの発泡性原液を常法に従い注し硬化させた。これを試料として、JIS K6301に規定する試験法で両材料の剥離強度を測定した結果、6kgf/cmの値を示し材料破壊となった。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明によれば、布地付接着剤シートを未加硫ゴム組成物に重ね合わせ、加熱加圧してゴムの加硫と両者の接着とを行った後布地を剥離するようにした加硫ゴム製品の製造に使用される布地付接着剤シートの構成として、布地上にポリウレタン薄層を積層し、さらにこのポリウレタン薄層の上に未加硫ゴムと接する層となるゴム薄層を積層したので、箔状バリの除去の容易化、ポリウレタン薄層のアンカー効果による接着力の向上、ポリウレタン薄層の強度向上による製品の反りの防止、ポリウレタン薄層面への汚れの付着防止による接着力の向上、布地のガス抜き作用による空気やガス溜まり発生の防止等を図ることができる。また、ゴム薄層を介して布地付接着剤シートと未加硫ゴムとの接着を行うことで、両者の接着性の向上を図ることができる。

【0066】請求項2の発明によれば、上記請求項1の発明において、布地を構成する繊維を耐熱性のある合成繊維としたので、接着時の加熱に対する抵抗性を確保しながら、布地剥がし後のポリウレタン薄層表面への繊維の付着を可及的に低減することができる。

【0067】請求項3の発明によれば、上記請求項2の

[0062] After opening top mold 3, while temperature of product does not godown, burr rubber bg of cloth attaching adhesive sheet 1 clamp, it was possible to strip fabric 10 which is continued in this easily ((c) reference of Figure 3).

[0063] This time, above-mentioned foil section f being entwined to the fabric 10, was separated completely from rubber product, on rubber composition 2 the rubber thin layer 12 and polyurethane thin layer 11 laminate glued in uniform and remained. In addition, corresponding to relief of fabric 10, small relief 5 was copied in surface of polyurethane thin layer 11, (Figure 2 (d)). vulcanized rubber piece which is made objective this way was acquired.

[0064] You kept this rubber specimen in specified site of mold f or shoe sole, casting you did foamability starting liquid of urethane which is widely used at time of the exercise shoes production with direct saw ring method in accordance with conventional method and hardened. With this as sample, result of measuring peel strength of both materials with test method which is stipulated in JIS K6301 showed value of the 6 kgf / cm and became material breakdown.

[0065]

[Effects of the Invention] As above explained, In invention of Claim 1 we depend, fabric attaching adhesive sheet in unvulcanized rubber composition to superpose, heating and pressurizing doing, vulcanization of rubber and after glueing the both, fabric constitution of fabric attaching adhesive sheet which is used for production of vulcanized rubber item which it tries to peel off doing, polyurethane thin layer is laminated on fabric, Furthermore rubber thin layer which reaches layer which touches with the unvulcanized rubber on this polyurethane thin layer was laminated because, Simplification of removal of foil burr, With anchoring effect of polyurethane thin layer improvement of adhesion strength, It is possible to assure air and prevention etc of gas reservoir ball occurrence with improvement of adhesion strength with deposition prevention of the soiling to prevention and polyurethane thin layer surface of warp of product due to strength increase of polyurethane thin layer and degassing action of fabric through the rubber thin layer, to in addition, by fact that it glues with fabric attaching adhesive sheet and unvulcanized rubber, it is possible to assure the improvement of adhesiveness of both.

[0066] According to invention of Claim 2, at time of inventing the above-mentioned Claim 1, because fiber which forms fabric was designated as synthetic fiber which has heat resistance, while guaranteeing the resistance for heating when glueing, it can decrease deposit of the fiber to polyurethane thin layer surface after fabric peeling if possible.

[0067] According to invention of Claim 3, at time of inventing

発明において、耐熱性合成繊維をポリエステル繊維としたので、加熱時における布地の収縮を有効に防止することができる。

【0068】請求項4の発明によれば、上記請求項1の発明において、布地付接着剤シートの布地を緯方向に伸縮性を有するものとしたので、ゴム加硫後の布地の剥離性を確保しながら、曲面状の金型に対する適合性の向上を図ることができる。

【0069】請求項5の発明によれば、上記請求項4の発明において、緯方向に伸縮性を有する布地をトリコット編布としたので、特に緯方向に伸縮性が大きい特性を利用して、上記請求項4の発明の効果を顕著に発揮することができる。

【0070】請求項6の発明によれば、上記請求項1の発明において、ポリウレタン薄層を、ポリウレタン100重量部とジイソシアネート3～5重量部との2液配合物からなるものとしたので、ポリウレタン薄層の軟らかさを最適なものとしてでき、よって、布地の剥離性及びゴム層との接着性の向上を図ることができる。

【0071】請求項7の発明によれば、上記請求項1の発明において、ゴム薄層をアクリロニトリル・ブタジエンゴム又はNBR-PVCブレンド材で形成したので、未加硫ゴムへの適合性を良好に確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係る布地付接着剤シートの構造を示す断面図である。

【図2】実施例に係る加硫ゴム製品の製造工程を説明する断面図である。

【図3】ダイレクトソーリングを行なっている状況を示す縦断面図である。

【図4】射出成形により靴底の成形を行なっている状況を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 布地付接着剤シート
- 2 ゴム組成物
- 3, 31 上金型

theabove-mentioned Claim2, because heat resistance synthetic fiber was designated as polyester fiber, contraction of fabric at time of heating can be prevented effectively.

[0068] According to invention of Claim4, at time of inventing theabove-mentioned Claim1, because fabric of fabric attaching adhesive sheet/seat possess stretchability in fill direction, while guaranteeing release property of the fabric after rubber vulcanizing, it is possible to assure the improvement of compatible for mold of curved surface shape.

[0069] According to invention of Claim5, at time of inventing theabove-mentioned Claim4, because fabric which possesses stretchability in the fill direction was designated as tricot knit cloth, making use of characteristic where stretchability is large to especially fill direction, Effect of Invention of theabove-mentioned Claim4 can be shown remarkably.

[0070] According to invention of Claim6, at time of inventing theabove-mentioned Claim1, because polyurethane thin layer, consist of 2 solutions compound of the polyurethane 100 parts by weight and diisocyanate 3 to 5 parts by weight, it is possible, depends, release property of fabric and to designate softness of polyurethane thin layer as optimum ones, it is possible to assure improvement of adhesiveness of rubber layer.

[0071] According to invention of Claim7, at time of inventing theabove-mentioned Claim1, because rubber thin layer was formed with acrylonitrile * butadiene rubber or the NBR - PVC blend material, suitability to unvulcanized rubber can be guaranteed satisfactorily.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a sectional view which shows structure of fabric attaching adhesive sheet which relates to Working Example.

[Figure 2] It is a sectional view which explains production step of vulcanized rubber item which relates to Working Example.

[Figure 3] It is a longitudinal cross-sectional view which shows status which does direct saw ring.

[Figure 4] It is a longitudinal cross-sectional view which shows status which forms shoe sole with the injection molding.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 fabric attaching adhesive sheet
- 2 rubber composition
- 3, 31 top mold

4、32 下金型

5 細かい凹凸

6 溝

10 布地

11 ポリウレタン薄層

12 ゴム薄層

21 ラスト

22 サイドモールド

23 ボトムモールド

24 脗被

25 中底

26、27、33、34 加硫ゴム

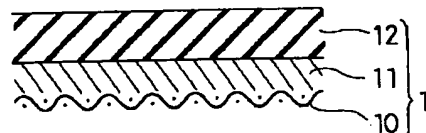
28、35 ポリウレタン

a 注入口

b g バリゴム

f 箔状部

【図1】



4 and 32 bottom mold

5 it is small relief

6 groove

10 fabric

11 polyurethane thin layer

12 rubber thin layer

21 lath jp7

22 side mold

23 bottom mold

24 脗 suffering

25 insole

26, 27, 33 and 34 vulcanized rubber

28 and 35 polyurethane

A inlet port

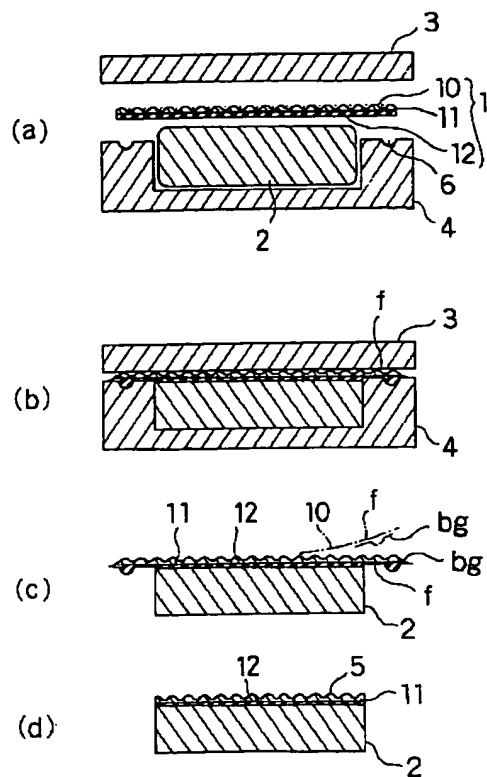
Bg flash rubber

F foil section

[Figure 1]

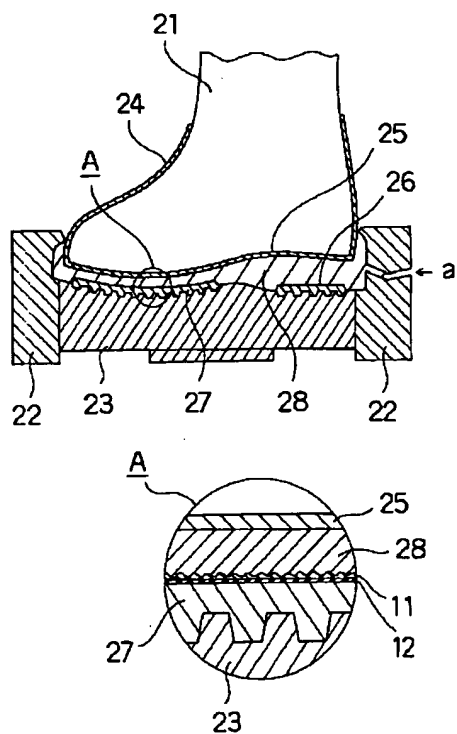
【図2】

[Figure 2]

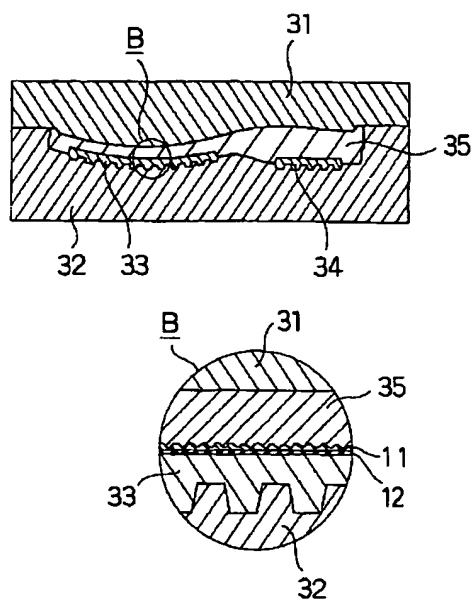


【図3】

[Figure 3]



【図 4】



[Figure 4]